



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 28 309 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 28 309.4
㉑ Anmeldetag: 13. 7. 96
㉒ Offenlegungstag: 15. 1. 98

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 L 63/10
C 08 J 3/02
C 08 J 3/24
C 08 K 5/17
C 08 K 3/34
C 09 D 163/00
C 09 D 5/34
C 09 D 5/08
C 23 F 15/00
// C 09 D 5/02, 7/12,
C 08 G 59/50, E 04 F
15/12, 13/02

DE 196 28 309 A 1

⑦1 Anmelder:
Vianova Resins GmbH, 55252 Mainz-Kastel, DE

⑦2 Erfinder:
Neumann, Uwe, Dr., 53757 Sankt Augustin, DE;
Godau, Claus, 65399 Kiedrich, DE; Emig, Theo, 64367
Mühlthal, DE; Brunn, Norbert, 64853 Otzberg, DE

⑤4 Wasserverdünnbare, einkomponentige Epoxidharzsysteme mit latenter Härte

⑤7 Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß als Härter ein aminischer Härter eingesetzt wird, dessen Aminogruppen durch Reaktion mit einer Carbonylverbindung blockiert sind und durch Reaktion mit Wasser freigesetzt werden und dann die Härtingsreaktion auslösen.

DE 196 28 309 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 063/469

13/30

Beschreibung

Wasserverdünnbare Zweikomponenten("2K")-Epoxidharzsysteme haben zunehmend unter den kalthärtenden "Wasserlacken" (d. h. Lacke, die wasserverdünnbar sind und lösungsmittelfrei sind oder nur geringe Mengen an Lösungsmitteln enthalten) an Bedeutung gewonnen. Diese 2K-Systeme sind in ihren Eigenschaften, wie gute Haftung auf einer Vielzahl von Substraten, ausgezeichneten Korrosionsschutz und hervorragende Chemikalienbeständigkeit, den konventionellen (lösungsmittelhaltigen) Epoxy-Systemen ebenbürtig. Von Nachteil ist der Zwang der zweikomponentigen Formulierung, nämlich in Epoxidharz und aminischen Härter, die erst unmittelbar vor der Verarbeitung gemischt werden, mit der Gefahr für den Anwender, nicht das optimale Mischungsverhältnis einzuhalten.

Aus dem Stand der Technik sind konventionelle Systeme bekannt, die aus einer Kombination von Ketaminen und Epoxidharzen bestehen, wobei die letzteren entweder in flüssiger Form oder als in Lösemittel gelöste Festharze vorliegen. Die Härtung erfolgt unter Spaltung der Ketimine durch Luftfeuchtigkeit. Die Nachteile solcher Systeme liegen auf der Hand: die Härtung erfolgt zunächst an der Oberfläche der Beschichtung und setzt sich verlangsamt zum Substrat hin fort. Die oberflächliche Härtung verhindert zudem die Nachdiffusion von Feuchtigkeit ins Innere der Beschichtung, dadurch wird die Aushärtung zusätzlich zu dem längeren Diffusionsweg verlangsamt. Es kommt zu mangelhafter Vernetzung mit all ihren Begleiterscheinungen, wie schlechte Chemikalienbeständigkeit, nicht ausreichendem Korrosionsschutz und schlechten Oberflächeneigenschaften, wie Kleben, Weißanlaufen und eine zu geringe Härte. Unterhalb einer bestimmten relativen Luftfeuchtigkeit findet überhaupt keine Vernetzung mehr statt. Jene Systeme sind zum Beispiel schon 1967 beschrieben von Roy T. Holm in Journal of Paint Technology, Vol. 39, No. 509, S. 385 und den folgenden Patentschriften: US-A 3,442,856, US-A 3,919,317, US-A 4,148,950, US-A 4,391,958 und US-A 4,748,083 sowie WO-A 92/18575.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein einkomponentiges, wasserverdünnbares Epoxidharzsystem zu entwickeln, dessen Härtung nicht von der Luftfeuchtigkeit abhängig ist, ohne die guten Eigenschaften eines zweikomponentigen Epoxidharzsystems, wie gute Chemikalienbeständigkeit, hoher Glanz, hohe Endhärte, gute Kratzfestigkeit u. a. zu verlieren. Die Aufgabe wurde gelöst, indem man ein wasserverdünnbares, flüssiges Epoxidharz mit Ketonblockierten Aminen, sogenannten Ketaminen, kombiniert.

Gegenstand dieser Erfindung ist daher ein wasserfreies Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch dadurch gekennzeichnet, daß als Härter ein aminischer Härter eingesetzt wird, dessen Aminogruppen durch Reaktion mit einer Carbonylverbindung blockiert sind und bei Zugabe von Wasser freigesetzt werden und dann die Härtungsreaktion auslösen.

Bei Zugabe von Wasser wird das Ketimin zersetzt, der aminische Härter wird regeneriert und steht zur Härtung zur Verfügung. Da das System wasseremulgierbar ist, entsteht ein wäßriges Bindemittel, dessen Verarbeitung und Eigenschaften dem Anwender über die zweikomponentigen, wäßrigen Systeme bekannt sind. Dieses Bindemittel gestattet dem Verbraucher eine leichtere Verarbeitung, da das Bindemittel schon gebrauchsfertig im richtigen Verhältnis von Härter zu Epoxidharz vorliegt. Die Härtungsreaktion wird bei Zugabe von Wasser gestartet, dabei muß zum Erreichen der optimalen Eigenschaften der Beschichtung nur eine Mindestmenge an Wasser zugegeben werden.

Die Epoxidharze können in reiner Form vorliegen, oder durch geeignete Zusätze modifizierte werden. Solche Zusätze sind beispielsweise Reaktiv-Verdüner, also Stoffe, die in Mischung mit Epoxidharzen deren Viskosität senken, die aber während des Härtungsprozesses in das vernetzte Harz chemisch eingebaut werden. Üblicherweise werden niedermolekulare Mono- oder Diepoxide als Reaktivverdünner gewählt. Andere Modifikatoren sind Alkohole, bevorzugt schwerflüchtige Alkohole wie 3-Phenylpropanol, Benzylalkohol oder Phenyläthanol. Ebenso können die Epoxyharze mit anderen Harzen gemischt werden, wobei Harze bevorzugt werden, die keine gegenüber Epoxidgruppen reaktive Gruppen tragen. Geeignete Harze sind daher beispielsweise Kohlenwasserstoffharze wie Cyclopentadienharze oder Cumaron-Inden-Harze. Das Epoxidharz ist durch Zusatz oder chemischen Einbau von Emulgatoren derart modifiziert, daß das Epoxidharz-Härter-Gemisch wasserverdünnbar ist. Als emulgierte Epoxidharze kommen demnach sowohl fremdemulgierte als auch selbstemulgierte in Betracht.

Fremdemulgierte Systeme sind als Stand der Technik hinreichend bekannt (DE-A 2 72 669, EP-A 0 491 550, DE-A 41 37 590). So werden z. B. reaktivverdünnte A/F-Flüssigharze (abgeleitet von Mischungen von Bisphenol A und Bisphenol F) in Kombination mit nichtionischen Emulgatoren eingesetzt.

Geeignete fremdemulgierte Epoxidharze erhält man durch Zugabe von Massenanteilen (bezogen auf die Masse des Epoxidharzes) von 1 bis 30% mindestens eines Emulgators, ausgewählt aus Umsetzungsprodukten von alkylierten Hydroxyaromaten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe und mindestens einer aromatisch gebundenen Hydroxylgruppe, dessen aromatischer Molekülteil ausgewählt ist aus Benzol- und Naphthalinkörpern sowie aus zwei oder mehreren Benzolkörpern, die über eine Einfachbindung, einen Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Äther-, Carbonyl-, Sulfen-, Thioäther- oder Carbonamid-Brücke verknüpft sind, und cyclischen Alkylengruppen ausgewählt aus Äthylen- und Propylenoxid, wobei auf eine aromatisch gebundene Hydroxylgruppe 2 bis 80 mol des Alkylengrunds jeweils einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Als fremdemulgierte Epoxidharze für die in dieser Patentschrift beschriebenen Systeme kommen Kombinationen aus den nachstehend beschriebenen nichtionischen Emulgatoren und Epoxidharzen in Frage. Im einzelnen sind beispielsweise geeignet

- Nonylphenol oder Octylphenol, im Verhältnis 1 : 4 bis 1 : 50 mit Oxiran umgesetzt
- Fettalkohole, im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 100 mit Oxiran umgesetzt
- Fettsäuremono- oder -diäthanolamide, im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 20 mit Oxiran umgesetzt
- Fettsäuren, Fettsäuremono- oder -diglyceride oder Sorbitanester, im Verhältnis 1 : 2 bis 1 : 100 mit Oxiran umgesetzt.

Als Fettsäuren in oben beschriebenen Emulgatoren kommen in Frage alle unverzweigten, gesättigten oder einfach- bis dreifach ungesättigten Alkanmonocarbonsäuren mit endständiger Säuregruppe und mit 8 bis 30 Kohlenstoffatomen.

Als Fettalkohole kommen jene in Betracht, die durch Reduktion der Säuregruppe aus oben beschriebenen Fettsäuren entstehen.

Die oben beschriebenen Emulgatoren werden einzeln oder im Gemisch mit dem Epoxidharz abgemischt und zwar im Massenverhältnis Epoxidharz zu Emulgatormischung von 99 zu 1 bis 70 zu 30, bevorzugt 98 zu 2 bis 80 zu 20.

Bei den geeigneten Epoxidharzen handelt es vorzugsweise sich um Mono-, Di- oder Polyglycidyläther oder -ester folgender Alkohole, Phenole oder Säuren:

1-Butanol, 2-Äthylhexanol-1, Fettalkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol und Polypropylenglykol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse von 200 bis 2000 g/mol, Phenol, Kresol, Resorcin, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, Bis-(hydroxyphenyl)-methan, 4-(4-Hydroxyphenyl)-phenol, Novolake aus Phenol oder Kresol und Formaldehyd mit einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 200 bis 2000 g/mol und Bis-(4-hydroxyphenyl)-sulfon,

verzweigte Monocarbonsäuren, die nach dem Verfahren von Koch aus Olefinen gewonnen werden, und die unter dem Handelsnamen [®]Versatic-Säuren (Shell Chemicals) verkauft werden.

Die oben beschriebenen Epoxidverbindungen können einzeln oder im Gemisch als Epoxidharzmischung verwendet werden.

Als selbstemulgierende Epoxidflüssigharze kommen solche in Betracht, die selbstemulgierend modifiziert sind durch Einbau von hydrophilen nichtionischen Gruppen, ausgewählt aus Polyoxyalkylen-Bausteinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe und einer gewichtsmittleren molaren Masse von 200 bis 20 000 g/mol. Sie können aus einem epoxyfunktionellen Emulgator und einem Epoxidharz hergestellt werden. Als Epoxidharz kommen die oben beschriebenen Epoxidverbindungen, einzeln oder im Gemisch, in Frage. Das Epoxidharz wird mit dem Emulgator im Massenverhältnis 99 : 1 bis 70 : 1, bevorzugt 98 : 1 bis 80 : 20, abgemischt. Der Emulgator kann aus den Glycidyläthern der oben genannten Alkohole und/oder Phenole und Mono- oder Polyhydroxy-Polyäthern hergestellt werden. Als solche kommen in Frage:

halb verätherte Polyhydroxy-Polyäther (Polyoxyalkylenglykole), erhalten aus der Umsetzung von Methanol, Äthanol, Isopropanol, 1-Butanol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, einerseits und Oxiran oder auch einem Gemisch aus Oxiran und Methyloxiran andererseits mit einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 200 bis 20 000 g/mol sowie unverätherte Polyhydroxy-Polyäther (Polyoxyalkylenglykole), die aus der Umsetzung von 1,2-Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, Wasser oder wäßrigen Säuren oder Alkalien mit Oxiran oder auch einem Gemisch aus Oxiran und Methyloxiran zugänglich sind, mit einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 200 bis 20 000 g/mol.

Dabei enthalten die Polyoxyalkylenglykole in beiden Fällen vorzugsweise mindestens Massenanteile von 20% an Oxyäthylengruppen bezogen auf die Masse aller Polyoxyalkylengruppen.

Der Glycidyläther wird dabei mit dem Polyoxyalkylenglykol mit einem geeigneten Katalysator und einem geeigneten Verfahren im Stoffmengen-Verhältnis von Glycidyläther zu Polyoxyalkylenglykol von 3,0 : 1,0 bis 7,0 : 1,0 miteinander umgesetzt. Dieses Verfahren ist ausführlich beschrieben in DE-A 43 10 198, EP-A 0 618 245, US-A 4,419,467 und EP-A 0 493 916.

Weitere selbstemulgierende Epoxid-Flüssigharze stellt man durch Umsetzung von α -2-Aminopropyl- ω -methyl-diäthern von Oxiran/Methyloxiran-Polymeren her, die zum Beispiel unter dem Handelsnamen [®]Jeffamine von der Firma Huntsman Corporation Belgium N.V. (Belgien) vertrieben werden, und einem Überschuß an einer Epoxidverbindung, wie oben beschrieben, mit mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül und einem Epoxidgruppengehalt von 500 bis 10 000 mmol/kg ("Epoxidäquivalentgewicht" = gewichtsmittlere molare Masse M_w geteilt durch die mittlere Anzahl von Epoxidgruppen pro Molekül von von 100 bis 2000 g/mol). Diese Harze sind zu Beispiel beschrieben in den Patentschriften US-A 5,025,100 und EP-A 0 387 418 (dort als Vorstufe).

Die Ketimine werden vorzugsweise aus organischen Verbindungen mit zwei oder mehreren primären Aminogruppen und aliphatischen linearen, verzweigten oder cyclischen Carbonylverbindungen, bevorzugt Ketonen, hergestellt. Die aminischen Härter, die zu Schiffchen Basen umgesetzt werden, sind ausgewählt aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Aminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen, primären Polyoxyalkylendiaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, wobei auch unterschiedliche Alkylengruppen gemischt vorliegen können; nicht, teilweise oder vollständig hydrierten Kondensationsprodukten von Anilin oder dessen Derivaten Toluidin und Kresidin mit Formaldehyd, Acetaldehyd oder Aceton, jeweils einzeln oder in Mischung; sowie Polyamidoaminen mit mindestens zwei endständigen primären Aminogruppen aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Aminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen und Dicarbonsäuren.

Beispiele für geeignete Amine sind: 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, Neopentandiamin, 2-Methyl-1,5-pentandiamin, 1,3-Diaminopentan, Hexamethylendiamin u. a., sowie cycloaliphatische Amine wie 1,2- bzw. 1,3-Diaminocyclohexan, 1,4-Diamino-3,6-dimethylcyclohexan, 1,2-Diamino-4-äthylcyclohexan, 1,4-Diamino-3,6-diäthylcyclohexan, 1-Cyclohexyl-3,4-diaminocyclohexan, Isophorondiamin und Umsetzungsprodukte davon, 4,4'-Diaminodicyclohexyl-methan und -propan, 2,2-Bis(4-aminocyclohexyl)-methan und -propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)-cyclohexan, sowie 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)-benzol.

Es kommen auch oligomere oder polymere Amine in Betracht, zum Beispiel Bis- α,ω -2-propyläther von Oxiran/Methyloxiran-Polymeren der Firma Huntsman, die unter dem Handelsnamen [®]Jeffamine vertrieben werden, cyclische Polyamine, die durch teilweises Hydrieren von Formaldehyd-Anilin-Polykondensaten entstehen und unter dem Namen [®]Ancamine 2168 von der Firma Anchor Chemical Limited, Manchester, UK,

vertrieben werden, sowie Polyamidoamine, die hergestellt werden aus oben genannten Diaminen und Dicarbonsäuren ausgewählt aus linearen und verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäuren und den isomeren 1,2-, 2,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8- und 2,6-Naphthalindicarbonsäuren. Beispiele für die aliphatischen Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Dodecenybernsteinsäure, Adipinsäure, 2,2,4-Trimethyladipinsäure, 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Glutarsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Suberinsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure oder sogenannte dimere Fettsäuren, die durch Dimerisation aus natürlich vorkommenden ungesättigten Fettsäuren hergestellt werden. Geeignete Polyamidoamine sind auch solche, bei denen mindestens 5% der Diamine und Dicarbonsäuren durch Aminocarbonsäuren ersetzt sind.

Die vorstehenden Carbonsäuren können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Die genannten Amine können allein oder als Gemische verwendet werden.

Bei der Umsetzung des Amins zur Schiffschen Base wird mindestens eine Carbonylverbindung, bevorzugt mindestens ein Keton, eingesetzt. Beispiele für Ketone, die mit den oben genannten Aminen zu Ketiminien umgesetzt werden, sind: Aceton, Butanon, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 4-Methyl-2-pentanon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, 2-Methylcyclohexanon, Isopropylmethylketon, Äthylisopropylketon, 2-Hexanon, 3-Hexanon, 2-Heptanon, 3-Heptanon, 4-Heptanon, 2-Octanon, 3-Octanon, 4-Octanon, Diisopropylketon, Diisobutylketon, 5-Äthylnonanon-2, Methylisobutylketon und Methylisoamylketon.

Die Herstellung solcher Ketimine ist seit Schiff bekannt und beschrieben (Ann. 131, S. 118 (1864)). Neuere Herstellungsvorschriften finden sich in den oben genannten Patentschriften und in US-A 4,391,958, DE-A 33 25 061, DE-A 34 44 110, EP-A 0 240 083, sowie in der Veröffentlichung von Yang, C.-P.; Lee, L.-T., Journal of Polymer Science, Part A, Vol. 28, S. 1861 — 1874. Das Wesentliche aus dieser Literaturstelle läßt sich wie folgt zusammenfassen: das Amin wird mit einem Überschuß an Keton und einem sauren Katalysator versetzt. Unter Auskreisen von Wasser wird bei Normaldruck unter Rückfluß erhitzt, bis die theoretische Menge an Wasser ausgetragen wurde. An sauren Katalysatoren für diesen Zweck sind gebräuchlich: organische Mono-, Di- und Polycarbonsäuren mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, organische Sulfon- und Phosphonsäuren sowie anorganische Säuren wie zum Beispiel p-Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Oxalsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Citronensäure, höhere (auch ungesättigte) Fettsäuren, dimere Fettsäuren, Trifluoressigsäure, Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure in einem Massenanteil von 0,001 bis 5,0% bezogen auf die Summe der Massen von Amin und Keton. Das Verhältnis der Anzahl der primären Aminogruppen zu Ketongruppen beträgt dabei von 1,0 zu 1,0 bis 1,0 zu 5,0.

Eine möglichst quantitative Umsetzung der Aminogruppen zur entsprechenden Schiffschen Base (Ketimin), bevorzugt mindestens 90% der Aminogruppen, besonders bevorzugt mindestens 95%, ist nötig, da ein Restanteil an freien Aminogruppen mit den Epoxidgruppen des Harzes reagieren und zu einem unweigerlichen Viskositätsanstieg des Bindemittels führen würde. Ein derartiges Bindemittel wäre nicht lagerstabil. Der effektive Austrag an Wasser und damit der Umsatz der Reaktion hängt von der Löslichkeit des Wassers im zurückfließenden Keton ab. Je nach Keton werden Massenanteile von 1,0% (Methylisobutylketon) bis 12% (Butanon) Wasser im zurückfließenden Keton gelöst. Wir haben gefunden, daß bei der Verwendung von aliphatischen und/oder aromatischen Kohlenwasserstoffen im Gemisch mit den Aminen und Ketonen der Wasseraustrag gründlicher und auch schneller erfolgt.

Als aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe können hierbei verwendet werden: alle Kohlenwasserstoffe mit einer Siedetemperatur bei Normaldruck über 50°C, und einem Schmelztemperatur unter 20°C, die ein Azeotrop mit Wasser bilden wie: Hexan, Cyclohexan, Petroläther, Ligroin, Toluol, Xylol, ®Shellsol-Typen (Hersteller Shell Chemicals), und ®Solvesso-Typen (Hersteller Esso AG) (beides sind Kohlenwasserstoff-Destillationsschnitte, die bei der Destillation von Erdöl anfallen), sowie Tetrahydronaphthalin und Dekalin. Das Massen-Verhältnis von Kohlenwasserstoff(-gemisch) zum Keton beträgt dabei von 0,1 zu 1,0 bis 10,0 zu 1,0.

Neben der Ketiminbildung findet in Gegenwart von sauren Katalysatoren auch eine Aldolkondensation statt, bei der Wasser entsteht. Ein Austrag der theoretischen Menge Wasser kann somit einen vollständigen Umsatz zum Ketimin vortauschen. Idealerweise wird bis zu 105 bis 110% der theoretischen Menge Wasser, bezogen auf die Reaktion der Ketimin-Bildung, ausdestilliert, um diesem Umstand Rechnung zu tragen. Danach wird das Schlepptmittel und überschüssiges Keton bei Normaldruck abdestilliert, anschließend erfolgt eine Vacuumdestillation bei einem maximalen Druck von 1 bis 8 kPa (10 bis 80 mbar) und einer Temperatur von 100 bis 180°C. Eine weitere Option, um eventuell restliche freie Aminogruppen zu blockieren, ist die Reaktion der nicht zum Ketimin umgesetzten Aminogruppen mit monofunktionellen Reaktivverdünnern bei 80 bis 120°C nach dem Abdestillieren der Lösemittel. Bezogen auf die ursprünglich vorhandene Stoffmenge an Amin-Wasserstoff(N—H), setzt man bis zu 0,2 mol Epoxid aus dem Reaktivverdünner pro 1,0 mol Amin-Wasserstoff ein.

Als monofunktionelle Reaktivverdünner kommen in Frage: Butylglycidyläther, Phenylglycidyläther, Kresylglycidyläther, Monoglycidyläther von Fettalkoholen mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, 2-Äthylhexyl-Glycidyläther und Glycidylester sogenannter ®Versatic-Säuren, das sind in α -Stellung zur Carbonsäuregruppe hoch verzweigte aliphatische Monocarbonsäuren, die zum Beispiel von der Shell Chemicals vertrieben werden.

Die oben beschriebenen Verfahrensweisen können einzeln oder in Kombination miteinander beschritten werden.

Danach ist das Ketimin zur Abmischung mit dem wasserverdünnbaren Flüssigharz fertig.

Die wasserfreien, aber wasserverdünnbaren Harze werden im Stoffmengen-Verhältnis 0,8 bis 1,2 mol Epoxidgruppen zu 1,0 mol Amin-Wasserstoff im freizusetzenden Amin gemischt. Es hat sich gezeigt, daß die Lagerstabilität solcher Mischungen sich wesentlich verbessern läßt, wenn man anteilsweise einen aliphatischen Alkohol mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen (Poly)Oxyalkylenglykol-Monoäther mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Äthergruppe und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Oxyalkylengruppe und einem Polymerisationsgrad von 1 bis 20, bevorzugt von 1 bis 4, wie Äthanol, Isopropanol, 2-Butanol, 1-Methoxypropanol, Di- und Triäthylenglykolmonomethyläther, Butoxyglykol und andere zugibt. Die Auswahl an diesen Alkoholen wird durch ihre

Wasserlöslichkeit und ihre Flüchtigkeit bestimmt. Der Alkohol ist in einem Massenanteil von bis zu 30% in Wasser löslich. Die maximale Siedetemperatur ist 200°C bei Normaldruck. Der optimale Massenanteil an Alkohol kann bis zu 20% bezogen auf die Summe der Massen von Epoxidharz und Ketimin betragen.

Unmittelbar vor der Applikation wird durch Zugabe einer (zur Zersetzung des Ketimins bzw. Aldimins) ausreichenden Wassermenge der aminische Härter freigesetzt. Je nach der Reaktivität und der Umgebungstemperatur beträgt die Topfzeit dann bis zu 24 Stunden, mindestens jedoch 2 Stunden. Die typische Topfzeit dieser Systeme ist 4 bis 12 Stunden. Zusätzlich kann eine weitere Wassermenge zugesetzt werden, vorzugsweise im Massenverhältnis von Wasser zu Harz-Härter-Gemisch von 1 : 20 bis 20 : 1, bevorzugt 1 : 10 bis 10 : 1, besonders bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1.

Es ist jedoch, vor allem auf feuchten Untergründen und bei niedrigen Schichtdicken, auch möglich, das Gemisch ohne Wasserzusatz auf dem Substrat aufzubringen. Bei trockenem Untergrund und niedriger Luftfeuchtigkeit ist diese Arbeitsweise aber ungünstig.

Die erfindungsgemäßen wasserverdünnbaren, einkomponentigen Flüssigharzsysteme finden vor allem Anwendung als farblose Grundierung sowie als Beschichtungsmittel für pigmentierte Deckbeschichtung in Dünn- und Dickbeschichtungen für mineralische Untergründe, d. h. auf Putz, Beton, Mauerwerk, Estrich und in wasserverdünnter Form als Imprägnierung für saugende Untergründe. Besonders geeignet sind sie für Spachtel und Mörtelbeläge auf mineralischen Untergründen, zum Beispiel als Modifikatoren für mineralische Spachtel und Estriche (Zement, Anhydrit, Magnesit-Estriche. Ebenfalls geeignet sind diese Flüssigharz-Systeme zur Herstellung von Beschichtungen auf Holz-, Metall- (Eisen- und Nichteisen-Metall-) und Kunststoff-Oberflächen.

Durch Zusatz von geeigneten Pigmenten, Füllstoffen und Additiven wie z. B. Zinkphosphaten, Calciummetaboraten und Glimmer sind korrosionsschützende Überzüge für metallische Untergründe formulierbar. Für nichtsaugende Untergründe kann durch Zugabe von speziellen Haftverstärkern (Promotoren) wie Silanen die Haftung deutlich verbessert werden, so daß z. B. Grundierungen mit ausgezeichneter Haftung und zusätzlich gegebenenfalls korrosionsschützenden Eigenschaften formuliert werden können. Diese Grundierungen können mit den meisten bekannten 1K- und 2K-Deckbeschichtungsmitteln überschichtet werden.

Gegebenenfalls können die üblichen, dem Fachmann bekannten Verdüner, Pigmente und Füllstoffe zugegeben werden.

Beispielsweise werden als Verdüner genannt:

aliphatische Alkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen wie Äthanol, Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, 2-Butanol, Methoxypropanol, Äthoxypropanol, Butoxypropanol, araliphatische Alkohole wie Phenoxyäthanol, Phenoxypropanol, 1-Phenyl-äthanol, 2-Phenyl-äthanol, 3-Phenyl-propanol, Benzylalkohol sowie aliphatische Diglycidyläther wie 1,4-Butandiol diglycidyläther, 1,6-Hexandiol diglycidyläther und Diglycidyläther von Polypropylen glykolen.

Geeignete Pigmente und Füllstoffe sind u. a. Silikate wie z. B. Talkum, Siliciumdioxid in verschiedenen Formen (Quarzsand, Quarzmehl), Titandioxid, Zinksulfid-Pigmente, Gips, Blanc fixe, Eisenoxidpigmente wie Eisenoxidschwarz und Eisenoxidgelb sowie Chromoxidgrün. Weitere geeignete Füllstoffe sind Glas(hohl)kugeln, Kunststoff- und Gummi-Granulate, Effekt-Zusätze wie Perlglanzpigmente und farbige Kunststoff-Chips.

Die formulierten Systeme lassen sich zusätzlich stabilisieren, indem man sogenannte Wasserfänger hinzufügt. Darunter versteht man organische oder auch anorganische Substanzen, die mit Restanteilen an Wasser in der Formulierung, aber auch als Präventivmaßnahme gegen Kontamination mit Wasser aus der Luft vor dem Gebrauch, reagieren und der Mischung das zur Spaltung des Ketimins nötige Wasser entziehen. Es liegt in der Natur der Sache, daß nur solche Substanzen in Frage kommen, die nicht mit Epoxid- oder Ketiminingruppen reagieren.

An organischen Substanzen können zum Beispiel in Frage kommen:

- monofunktionelle Isocyanate, wie z. B. Phenylisocyanat, Toluylisocyanat, 4-Isopropylphenylisocyanat, 1-Naphthylisocyanat und Stearylisocyanat
- leicht verseifbare Ester, wie Kieselsäureester (Alkoxysilane), Oxalsäuredialkylester, Brenztraubensäurealkylester, Glykolsäurealkylester, Glyoxalsäurealkylester und Milchsäurealkylester, wobei die Alkylgruppe jeweils 1 bis 20 Kohlenstoffatome, bevorzugt 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist.

An anorganischen Substanzen kommen z. B. Silikate, wie (Erd-)Alkali(alumo)silikate und Schichtsilikate, Kieselgur, Erdalkalioxide, (Erd-)Alkalisulfate und Alaune in Frage.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen, ohne durch ihre Auswahl einschränkend zu wirken.

Der spezifische Epoxidgruppengehalt SEC (Stoffmenge an Epoxidgruppen bezogen auf die Masse des Festkörpers) bzw. sein Kehrwert (der sog. EV) wird nach DIN 53 188 bestimmt; die Aminzahl (Masse an KOH in mg, die genausoviel Säure zur Neutralisation bindet wie 1 g der betreffenden Substanz, bezogen auf die Masse der Substanz in g) nach DIN 16 945.

Angaben von Teilen oder Prozentangaben sind hier stets Massenanteile.

BEISPIELE

1 Emulgierbare Flüssigharze

1.1 Fremdemulgiert, Harz 1

Eine Mischung aus 910 g [®]Beckopox EP 116 (Epoxidharz der Vianova Resins GmbH mit einem spezifischen

Epoxidgruppengehalt von 5560 mmol/kg (Epoxidäquivalentgewicht EV von 180 g/mol) auf Basis Bisphenol A/F), 39 g *Simulsol M 53 (mit 50 mol Äthylenoxid äthoxylierte Stearinsäure, Hersteller Seppic, Frankreich), 20 g *Simulsol 1030 NP (mit 10 mol Äthylenoxid äthoxyliertes Nonylphenol, Hersteller Seppic, Frankreich) und 25 g *Octarox 4030 (mit 40 mol Äthylenoxid äthoxyliertes Octylphenol, Hersteller Seppic, Frankreich) werden bei 70°C homogenisiert.
spezifischer Epoxidgruppengehalt 5076 mmol/kg
(Epoxidäquivalent: 197 g/mol)
Viskosität: 800 mPa·s/25°C

10

1.2 Selbstemulgierbar, Harz 2

Eine Mischung aus 70 g *Jeffamine M-1000, ein aminoterminierter Polyoxyäthylen(propylen)monomethyläther (Huntsman Corporation Belgium N.V.) und 930 g *Beckopox EP 140 werden bei 120°C erwärmt, bis der berechnete Epoxidgruppengehalt erreicht ist (etwa vier Stunden). Dazu werden die Aminzahl und eine scheinbare Aminzahl (Titration mit und ohne Tetrabutylammoniumbromid) gemessen. Die Proben werden in Eisessig/Aceton (1 : 1 v/v) gelöst und mit 0,1 n Perchlorsäure, gelöst in Eisessig, titriert. Der spezifische Epoxidgruppengehalt SEC in mmol/kg bzw. das "Epoxidäquivalent-Gewicht" (EV) in g/mol wird nach folgender Formel gefunden:

$$\frac{SEC}{\text{mmol kg}^{-1}} = \frac{(AZ_{(mit)} - AZ_{(ohne)}) / \text{mg g}^{-1}}{0,05611}$$

$$\frac{EV}{\text{g mol}^{-1}} = \frac{56110 \text{ mg g}^{-1}}{(AZ_{(mit)} - AZ_{(ohne)})}$$

wobei

30 $AZ_{(mit)}$ bedeutet: Aminzahl bei Titration mit einem Überschuß an Tetrabutylammoniumbromid;
 $AZ_{(ohne)}$ bedeutet: Aminzahl bei Titration ohne Tetrabutylammoniumbromid
spezifischer Epoxidgruppengehalt: 5025 mmol/kg
(Epoxidäquivalentgewicht: 199 g/mol)
Viskosität: 7400 mPa·s/25°C

35

1.3 Selbstemulgierbar, Harz 3

389 g eines Diglycidyläthers von Bisphenol A mit einem spezifischen Epoxidgruppengehalt von 5405 mmol/kg (einem EV-Wert von 185 g/mol, *Beckopox EP 140 der Vianova Resins GmbH) werden mit 311 g Polyäthylenglykol der mittleren molaren Masse 2000 g/mol in einer Stickstoffatmosphäre auf 125°C geheizt. Unter gutem Rühren gibt man 1,5 g eines BF_3 -Aminkomplexes als Katalysator zu (*Anchor 1040 der Firma Anchor).

Während vier Stunden erhöht man die Temperatur kontinuierlich auf 150°C. Der spezifische Epoxidgruppen-Gehalt beträgt nun 2380 bis 2410 mmol/kg (EV 415 bis 420 g/mol). Der Ansatz erstarrt bei Raumtemperatur zu einer wachsartig-kristallinen Masse.

45 175 g Diglycidyläther von Bisphenol F mit einem spezifischen Epoxidgruppen-Gehalt von 5710 bis 6061 mmol/kg (EV 165 bis 175, Epikote® 862, Shell Chemicals) und 325 g Diglycidyläther von Bisphenol A (Beckopox® EP 140, Vianova Resins GmbH) werden bei Raumtemperatur homogenisiert. Zu der homogenen Mischung gibt man 68,2 g des obengenannten Emulgators (12% bezogen auf Gesamtmasse). Man homogenisiert bei 70°C während zwei Stunden unter Stickstoff.

50 spezifischer Epoxidgruppen-Gehalt : 5128 mmol/kg
(Epoxidäquivalentgewicht: 195 g/mol)
Viskosität: 4800 mPa·s/25°C

2 Ketimine

55

2.1 Ketimin-Beispiel 1

238 g *Laromin C 260 (Bis-(4-amino-3-methyl-cyclohexyl)-methan der Firma BASF), 200 g Xylol und 258 g 3-Pentanone werden mit 1,0 g p-Toluolsulfonsäure bei Normaldruck unter Auskreisen von Wasser erwärmt. Nach dem Abscheiden der theoretisch ermittelten Menge Reaktionswasser destilliert man zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum bei 5 kPa (50 mbar) das Lösemittelgemisch ab. Anschließend hält man bei 130°C und 5 kPa (50 mbar) für 60 Minuten.

60 Aminzahl: 298 mg/g
Viskosität: 350 mPa·s/25°C
spezifischer Amin-Wasserstoff-Gehalt 10,64 mmol/g
(N-H-Äquivalent: 94 g/mol)

2.1 Ketimin-Beispiel 2

284 g PACM® (Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan der Firma Anchor), 284 g Cyclohexan und 284 g Butanon werden mit 1,6 g Borsäure bei Normaldruck unter Auskreisen von Wasser erwärmt. Nach dem Abscheiden der theoretisch ermittelten Menge Reaktionswasser destilliert man zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum bei 5 kPa (50 mbar) das Lösemittelgemisch ab. Anschließend hält man bei 130°C und 5 kPa (50 mbar) für 60 Minuten. Dann wird die Borsäure abfiltriert. Nach dem Abkühlen auf 80°C gibt man 15 g Kresylglycidyläther (spezifischer Epoxidgruppen-Gehalt 5525 mmol/kg, EV-Wert 181 g/mol) hinzu. Die Temperatur wird auf 120°C erhöht und zwei Stunden belassen.

Aminzahl: 353 mg/g

Viskosität: 1250 mPa·s/25°C

spezifischer Amin-Wasserstoff-Gehalt 12,35 mmol/g

(N-H-Äquivalent: 81 g/mol)

2.1 Ketimin-Beispiel 3

286 g 1,3-Bis-(aminomethyl)-benzol und 571 g Pripol® 1009 (dimere Fettsäure der Firma Unichema, Säurezahl 206 mg/g, Viskosität 7500 mPa·s bei 25°C) werden in zwei Stunden stufenweise von Raumtemperatur auf 165°C erhitzt, dabei wird Reaktionswasser abdestilliert. Sodann wird eine Stunde diese Temperatur gehalten, dann auf 200°C erwärmt und eine weitere Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Zum Schluß erhöht man die Temperatur auf 230°C und hält dort für 2½ Stunden. Die Aminzahl beträgt dann 151 mg/g und die Säurezahl 1,6 mg/g. Dieses Polyamidoamin wird dann mit 374 g 3-Pentanon und 374 g Cyclohexan versetzt und bei Normaldruck unter Auskreisen von Wasser erwärmt. Nach dem Abscheiden von 105% der theoretisch ermittelten Menge Reaktionswasser destilliert man zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum bei 5 kPa (50 mbar) das Lösemittelgemisch ab. Nach dem Abkühlen auf 80°C gibt man 40 g Kresylglycidyläther (spezifischer Epoxidgruppen-Gehalt 5464 mmol/kg; EV-Wert 183 g/mol) hinzu. Die Temperatur wird auf 120°C erhöht und zwei Stunden belassen.

Aminzahl: 120 mg/g

Viskosität: 21 Pa·s/25°C

spezifischer Amin-Wasserstoff-Gehalt 4,05 mmol/g

(N-H-Äquivalent: 247 g/mol)

2.1 Ketimin-Beispiel 4

1,70 g Isophorondiamin, 200 g Xylol und 258 g 3-Pentanon werden mit 1,0 g p-Toluolsulfonsäure bei Normaldruck unter Auskreisen von Wasser erwärmt. Nach dem Abscheiden von 105% der theoretisch ermittelten Menge Reaktionswasser destilliert man zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum bei 5 kPa (50 mbar) das Lösemittelgemisch ab. Anschließend hält man bei 130°C und 5 kPa (50 mbar) für 60 Minuten.

Aminzahl: 370 mg/g

Viskosität: 250 mPa·s/25°C

spezifischer Amin-Wasserstoff-Gehalt 13,0 mmol/g

(N-H-Äquivalent: 77 g/mol)

2.1 Ketimin-Beispiel 5

216 g Ancamine® X 2168 (teilweise hydriertes Polymer aus Anilin und Formaldehyd, Aminzahl 480 mg/g, Viskosität 50 Pa·s/40°C, der Firma Anchor), 240 g Cyclohexan und 310 g 3-Pentanon werden mit 2,5 g Essigsäure bei Normaldruck unter Auskreisen von Wasser erwärmt. Nach dem Abscheiden der theoretisch ermittelten Menge Reaktionswasser destilliert man zunächst bei Normaldruck, dann im Vakuum bei 5 kPa (50 mbar) das Lösemittelgemisch ab. Anschließend hält man bei 130°C und 50 mbar für 60 Minuten. Nach dem Abkühlen auf 80°C gibt man 21,8 g Kresylglycidyläther (spezifischer Epoxidgruppen-Gehalt 5464 mmol/kg; EV-Wert 183 g/mol) hinzu. Die Temperatur wird anschließend auf 120°C erhöht und zwei Stunden dabei belassen.

Aminzahl: 303 mg/g

Viskosität (80%ig in Isopropanol): 12 500 mPa·s/25°C

spezifischer Amin-Wasserstoff-Gehalt 10,4 mmol/g

(N-H-Äquivalent: 96 g/mol)

3 Anwendungstechnische Ausprüfung

3.1 Formulierung

Für eine Vorprüfung wird das System ohne Formulierung mit Wasser verdünnt auf als Klarlack appliziert. Als Vergleich dient ein herkömmlicher, wäßriger Epoxidhärter, Beckopox EH 623w, in Form einer 80%igen Lösung in Wasser, der für zweikomponentige, wäßrige Systeme verwendet wird.

Hervorstechend ist die gute Wasserfestigkeit. Bemerkenswert ist der schnelle Anstieg der Pendelhärte (nach König, DIN 53 157) im Vergleich zum Zwei-Komponenten-System (Beispiel 8).

Die Ergebnisse der Ausprüfung sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Tabelle 1

		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
Epoxidharz 1	Teile	197	197	197	197	197			197
Epoxidharz 2	Teile						199		
Epoxidharz 3	Teile							195	
Keimlin-Beispiel 1	Teile	94					94	94	
Keimlin-Beispiel 2	Teile		81						
Keimlin-Beispiel 3	Teile			247					
Keimlin-Beispiel 4	Teile				77				
Keimlin-Beispiel 5	Teile					96			
Vergleichsharter	Teile								200
Lagerstabilität in Tagen	ohne IP	21	22	35	15	34	15	14	0
Lagerstabilität in Tagen	mit 10% IP	39	65	71	25	69	31	29	0
20% Wasser auf Harz und Keimlin		58,2	55,6	88,8	54,8	58,6	58,6	57,8	0
Raumtemperatur:	22°C								
relative Luftfeuchtigkeit	31%								
Verarbeitungszeit	Stunden	>8<24	4	5	8	8	>8<24	>8<24	4 h 30
Trocknung, staubtrocken	Stunden	>8<24	>8<24	>8<24	4	5	>8<24	>8<24	>8<24
Trocknung, klobfrei	Stunden	>8<24	>8<24	>8<24	>8<24	>8<24	>8<24	>8<24	>8<24
Verlauf	(+)	2	1	1	1	3	2	2	1
Filmtrübung	(+)	0	0	0	0	0	0	0	0
Oberflächenkleber	(+)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pendellärte (in Sekunden)	nach 24 h	48	59	24	74	11	55	53	13
	nach 48 h	125	102	99	142	39	142	135	33
	nach 7 d	187	182	151	196	129	192	191	105
Wasserfestigkeit	nach 24 h	0	0	0	0	0	0	0	0
Heißwasserfestigkeit	nach 7 d	0	0	0	1 HV	0	0	0	0

Abkürzungen:

IP: Isopropanol

HV: Haftverlust; Beurteilung: 0 am besten, 5 am schlechtesten

Tabelle 2

		Rezeptur 1	Rezeptur 2
Epoxidharz 1	Teile	46,5	38,0
Ketimin-Beispiel 2	Teile	12,9	11,9
Ketimin-Beispiel 3	Teile	17,2	15,8
Benzylalkohol	Teile	5,1	4,7
Polypropylenkoldiglycidylather (SEC 3030 mmol/kg)	Teile		3,0
Kohlenwasserstoffharz	Teile		6,9
Titandioxid	Teile		9,0
Talkum	Teile		0,9
Eisenoxidschwarz	Teile		0,3
Eisenoxidgelb	Teile		0,2
Chromoxidgrün	Teile		0,1
Natrium-Aluminium-Silikat	Teile	3,3	3,0
Entlüfter	Teile		0,6
Verlaufsmittel	Teile		0,1
Methoxypropanol	Teile	15,0	7,4
Raumtemperatur:	22 °C		
relative Luftfeuchtigkeit	45 ... 55 %		
Naßfilmdicke	150 µm		
Trocknung, staubtrocken	Stunden	>8 <24	>8 <24
Trocknung, klebfrei	Stunden	>8 <24	>8 <24
Pendelhärte (in Sekunden)	nach 1 d	97	60
	nach 3 d	141	
	nach 7 d		137
	nach 42 d	154	144
Lagerstabilität	Monate	>3	>3

Als Beispiel für eine nicht pigmentierte Grundierung dient Rezeptur 1, ein Beispiel für ein Dickschichtsystem gilt Rezeptur 2 (Tabelle 2).

Die formulierten Systeme nach Tabelle 1 wurden ohne Zugabe von Wasser gehärtet. Die Zugabe an Wasser beschleunigt die Reaktion zusätzlich, so daß Filme mit höherer Schichtdicke ebenfalls nach einem Tag trocken und klebfrei sind. Bei dünnen Beschichtungen ist die Zugabe von Wasser nicht unbedingt notwendig. Die Frühbelastbarkeit dicker Schichten wird unterstützt, indem man beispielsweise 50 Teile Sand und 10 Teile Wasser auf 100 Teile Rezeptur 2 zugibt. Damit kann ein dickschichtiger Mörtel hergestellt werden, der nach

einem Tag bei Raumtemperatur in Schichten bis über 1 mm trocken und klebfrei ist.

Vorteilhaft ist die Verwendung von Rohstoffen mit einem Minimum an Wasser (Restfeuchte). Zur Stabilisierung der Formulierung sind in der Regel zusätzlich Wasserfänger notwendig.

Durch Zusatz geeigneter Katalysatoren sind schneller härtende Systeme zugänglich. Dazu lassen sich beispielsweise tertiäre Amine wie Benzyltrimethylamin oder Säuren wie Salicylsäure und p-Toluolsulfonsäure einsetzen.

Die Produktion der vorgenannten Rezepturen kann auf unterschiedliche Art erfolgen. So können für die unpigmentierte Version der Rezeptur 1 alle Rezepturbestandteile mit Ausnahme der Ketimine in einem gebräuchlichen Produktionsbehälter vermischt werden. Je nach Wasserfänger wird mit der Zugabe der Ketimine wenige Minuten bis mehrere Tage abgewartet, bis kein freies Wasser mehr nachgewiesen wird. Durch Wärmezufuhr kann dieser Prozeß erheblich beschleunigt werden.

Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung eines Vakuumdissolvers zur Produktion. Gegebenenfalls ist auch hier ein Wasserfänger nötig, so daß nach dem Mischen der Rezepturbestandteile mit Ausnahme der Ketimine wie oben beschrieben abhängig vom Wasserfänger mit der Zugabe der Ketimine wenige Minuten bis mehrere Tage abgewartet wird.

Zur Herstellung pigmentierter Versionen wie Rezeptur 2 kann in gleicher Weise wie bei den unpigmentierten Versionen verfahren werden. Das Anreiben der Pigmente und Füllstoffe erfolgt dabei im reinen Epoxidharz ohne die Ketimine. Alternativ dazu kann eine Pigmentpaste eingesetzt werden.

Das Abfüllen der so hergestellten Produkte sollte unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit erfolgen. Vor dem Verschließen der Gebinde ist das Spülen mit trockenem Stickstoff oder trockener Luft vorteilhaft.

Die Applikation der genannten Produkte kann durch Gießen, Tauchen oder Fluten oder durch Verwendung herkömmlicher Hilfsmittel wie Pinsel, Rolle, Rakel, Spachtel, Druckluftspritzgeräte oder Airless-Spritzgeräte erfolgen. In der Regel sollen insbesondere die Pigment- und Füllstoffhaltigen Formulierungen vor Gebrauch aufgeführt werden. Die Zugabe von Wasser sollte bei langsam laufendem Rührwerk erfolgen und das Material für mindestens drei Minuten gut gemischt werden.

Geeignete Untergründe sind unter anderem Holz, alle mineralischen Untergründe, die bekannten Kunststoffe, insbesondere auch Kunststoffe auf Basis Polyadditions-Polymeren und Metalle wie zum Beispiel Aluminium, Aluminium- und andere Leichtmetall-Legierungen, Eisen, verzinktes Eisen, Edelstahl und Messing.

Die Aushärtung der Beschichtungen kann bei Raumtemperatur abgewartet oder durch zusätzliche Wärmeeinwirkung bis 150°C beschleunigt werden. Eine weitere Möglichkeit der Beschleunigung der Härtung ist das Durchlaufen von dampfbeheizten Trockungsanlagen.

Patentansprüche

1. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß als Härter ein aminischer Härter eingesetzt wird, dessen Aminogruppen durch Reaktion mit einer Carbonylverbindung blockiert sind und bei Zugabe von Wasser freigesetzt werden und dann die Härtungsreaktion auslösen.

2. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz durch Zusatz von Emulgatoren derart modifiziert ist, daß das Epoxidharz-Härter-Gemisch wasserverdünnbar ist.

3. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Epoxidharz durch chemischen Einbau von Emulgatoren in das Epoxidharz derart modifiziert ist, daß das Epoxidharz-Härter-Gemisch wasserverdünnbar ist.

4. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aminischer Härter eine organische Verbindung mit zwei oder mehr primären Aminogruppen verwendet wird.

5. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der aminische Härter durch Umsetzung mit mindestens einer Carbonylverbindung in eine Schiffsche Base überführt ist.

6. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 90% der primären Aminogruppen des aminischen Härters in Strukturen von Schiffchen Basen überführt sind.

7. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aminischen Härter ausgewählt sind aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Aminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen, primären Polyoxyalkylendiaminen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, wobei auch unterschiedliche Alkylengruppen gemischt vorliegen können; nicht, teilweise oder vollständig hydrierten Kondensationsprodukten von Anilin oder dessen Homologen Toluidin und Kresidin mit Formaldehyd, Acetaldehyd oder Aceton, jeweils einzeln oder in Mischung; sowie Polyamidoaminen mit mindestens zwei endständigen primären Aminogruppen aus aliphatischen linearen, verzweigten und cyclischen Aminen mit mindestens zwei primären Aminogruppen und Dicarbonsäuren.

8. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die als Härter eingesetzten blockierten Amine Polyamidoamine sind, bei denen mindestens 5% der Diamine und Dicarbonsäuren durch Aminocarbonsäuren ersetzt sind.

9. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Polyamidoamine eingesetzten Dicarbonsäuren ausgewählt sind aus linearen und verzweigten aliphatischen Dicarbonsäuren mit 4 bis 40 Kohlenstoffatomen, Phthalsäure, Iso- und Terephthalsäuren und den isomeren 1,2-, 2,3-, 1,4-, 1,5-, 1,8- und 2,6-Naphthalindicar-

bonsäuren.

10. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze selbstemulgierend modifiziert sind durch Einbau von hydrophilen nichtionischen Gruppen, ausgewählt aus Polyoxyalkylen-Bausteinen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylengruppe, einer gewichtsmittleren molaren Masse von 200 bis 20 000 g/mol. 5
11. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen nichtionischen Gruppen einen Massenanteil von mindestens 20% an von Oxyäthylen abgeleiteten Bausteinen aufweisen.
12. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrophilen nichtionischen Gruppen einen Massenanteil von 1 bis 30% 10 von der Masse des selbstemulgierend modifizierten Epoxidharzes ausmachen.
13. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Epoxidharze fremdemulgiert sind durch Zugabe von Massenanteilen (bezogen auf die Masse des Epoxidharzes) von 1 bis 30% mindestens eines Emulgators, ausgewählt aus Umsetzungsprodukten von alkylierten Hydroxyaromaten mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe 15 und mindestens einer aromatisch gebundenen Hydroxylgruppe, dessen aromatischer Molekülteil ausgewählt ist aus Benzol- und Naphthalinkörpern sowie aus zwei oder mehreren Benzolkörpern, die über eine Einfachbindung, einen Alkylengruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Äther-, Carbonyl-, Sulfon-, Thioäther- oder Carbonamid-Brücke verknüpft sind, und cyclischen Alkylenoxiden ausgewählt aus Äthylen- und Propylenoxid, wobei auf eine aromatisch gebundene Hydroxylgruppe 2 bis 80 mol des Alkylenoxids 20 jeweils einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden.
14. Verfahren zur Härtung eines Wasserfreien Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisches nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Massenanteil von 0,5 bis 30% an Wasser, bezogen auf die Masse des Epoxidharz-Härter-Gemisches zur Auslösung der Härtungsreaktion zugesetzt wird.
15. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, 25 dadurch gekennzeichnet, daß Epoxidharz und Härter in solchen Mengen gemischt vorliegen daß das Stoffmengen-Verhältnis 0,8 bis 1,2 mol Epoxidgruppen zu 1,0 mol Amin-Wasserstoff im freizusetzenden Ketimin beträgt.
16. Wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Massenanteil von bis zu 20%, bezogen auf die Summe der Massen von 30 Epoxidharz und Härter, eines aliphatischen Alkohols mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen (Poly)Oxyalkylenglykol-Monoäther mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Äthergruppe und 2 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Oxyalkylengruppe und einem Polymerisationsgrad von 1 bis 20 zugesetzt wird.
17. Beschichtungsmittel enthaltend ein wasserfreies, wasserverdünnbares Ein-Komponenten-Epoxidharz-Härter-Gemisch nach Anspruch 1, Wasser sowie gegebenenfalls weitere übliche Zusätze. 35
18. Beschichtungsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich anorganische Wasserfänger eingesetzt werden ausgewählt aus Silikaten, wie (Erd-)Alkali(alumo)silikaten und Schichtsilikaten, Kieselgur, Erdalkalioxiden, (Erd-)Alkalisulfaten und Alaunen.
19. Beschichtungsmittel nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich organische Wasserfänger eingesetzt werden ausgewählt aus monofunktionellen Isocyanaten, wie Phenylisocyanat, Toluylisocyanat, 4-Isopropylphenylisocyanat, 1-Naphthylisocyanat und Stearylisocyanat, leicht verseifbaren Estern, wie 40 Kieselsäureestern (Alkoxysilanen), Oxalsäuredialkylestern, Brenztraubensäurealkylestern, Glykolsäurealkylestern, Glyoxalsäurealkylestern und Milchsäurealkylestern.
20. Beschichtungen auf porösen oder glatten Substraten, hergestellt mit einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 17. 45
21. Spachtel und Mörtelbeläge für mineralische Untergründe, hergestellt mit einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 17.
22. Korrosionsschutz-Beschichtungen auf Eisen- und Nichteisen-Metallen, hergestellt mit einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 17.
23. Modifizierungsmittel für mineralische Spachtel und Estriche, ausgewählt aus Zement-, Anhydrit- und 50 Magnesit-Estrichen, hergestellt mit einem Beschichtungsmittel nach Anspruch 17.

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)